

(51)

Int. Cl.:

B 01 j, 2/28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.:

12 g, 1/01

Behördeneigentum

# Auslegeschrift 1 542 058

Aktenzeichen: P 15 42 058.3-41 (C 38496)

Anmeldetag: 15. März 1966

Offenlegungstag: 11. Dezember 1969

Auslegetag: 24. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Granulierung von Verarbeitungshilfsmitteln bzw. von Zusatzstoffen für Kunststoffe

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

Chemische Werke München Otto Bärlocher GmbH, 8000 München

Vertreter gem. §16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt:

Rosenthal, Christian, Dr., 8000 München

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 892 374

DT-PS 931 846

DT-AS 1 086 214

DT-AS 1 139 855

DL-PS 19 427

OE-PS 241 645

GB-PS 927 535

»Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie«, 1. Band (1951), S. 735, letzte

Zeile

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Granulierung von Verarbeitungshilfsmitteln bzw. von Zusatzstoffen für Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmige anorganische Stabilisatoren und/oder Metallseifenstabilisatoren zusammen mit organischen einen Kohlenwasserstoffrest enthaltenden Bindemitteln, deren Molekulargewicht oberhalb 150 und deren Schmelzpunkt über 40° C liegen, unter scharfem Rühren über den Schmelzpunkt des Bindemittels erwärmt und anschließend unter Kühlung und langsamerem Rühren auf Raumtemperatur bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die pulverförmigen anorganischen Stabilisatoren und/oder Metallseifenstabilisatoren zusammen mit Füllstoffen, Farbstoffen, Antistatika oder Antiflammitteln granuliert.

Die kunststoffverarbeitende Industrie benötigt eine Vielzahl von Verarbeitungshilfsmitteln, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Trennmittel, Füllstoffe oder Antiflammittel. Speziell für die Verarbeitung von Polyvinylchlorid sind pulverförmige Stabilisatoren von besonderer Bedeutung; dies sind Produkte, die den Zerfall des Polyvinylchlorids unter dem Einfluß von Hitze oder Licht unterbinden bzw. verzögern.

Als Stabilisatoren geeignet sind anorganische Bleiverbindungen, wie neutrale oder basische Bleicarbonate, -sulfate oder -phosphite, daneben organische Bleiverbindungen, wie neutrale oder basische Bleistearate, Bleipalmitate usw. Ebenfalls geeignet sind Organobleiverbindungen, wie z.B. Diphenylbleidiacetat. Auch neutrale oder basische Bleisalze aromatischer oder mehrbasischer Carbonsäuren, wie Salicylate, Phthalate oder Maleinate werden benutzt. Weiter gebräuchliche pulverförmige Metallseifenstabilisatoren sind Cadmiumseifen, wie Cadmiumstearat oder Cadmiumlaurat, Bariumseifen, Barium-Cadmiumseifen, Calciumseifen, Strontiumseifen oder Zinkseifen. Nur selten wird ein Stabilisator allein eingesetzt. Meist werden mehrere Stabilisatoren kombiniert, die sich in ihren Eigenschaften ergänzen. Ähnlich vielseitig liegen die Verhältnisse bei den anderen Zusatzstoffen, insbesondere den Gleitmitteln und den Füllstoffen.

Jeder der verschiedenen Zusatz- und Hilfsstoffe muß für sich eingewogen und anschließend mit dem Harz und den anderen Zusatzstoffen homogen vermischt werden. Die Wahrscheinlichkeit von Wägefehlern und damit Ungleichmäßigkeiten im Fertigprodukt wird um so größer, je mehr einzelne Einwaagen erforderlich sind, abgesehen von der Zeit- und Kostenfrage. Bei giftigen Stabilisatoren, wie z.B. Bleiseifen, macht die feinpulverige Form besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, um Vergiftungen zu vermeiden. Ein weiterer Nachteil der feinpulverigen Produkte liegt in ihrer mangelhaften Rieselfähigkeit, die eine kontinuierliche Dosierung aus Vorratssilos nicht gestattet.

Es wurden daher verschiedene Versuche unternommen, die Dosierung der verschiedenen Hilfs- und

Zuschlagstoffe zu vereinfachen.

In der USA.-Patentschrift 3216566 wird vorgeschlagen, Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe usw. bereits beim Lieferanten in solchen Mengenverhältnissen abzumischen, die für jeweils vorgesehene Fertigartikel am günstigsten sind. Die Abmischungen werden in auf die Mischergrößen abgestimmten Gewichtsmengen in Kunststoffbeutel, die vorwiegend aus Polyäthylen bestehen, werden verschweißt und lösen sich im Mischer in der Masse auf.

Die deutsche Auslegeschrift 1279658 lehrt ein Verfahren zur einheitlichen Granulierung pulverförmiger Stoffe in wäßriger Phase bei Temperaturen oberhalb 60° C. Als Granulierungsmittel dienen organische Verbindungen, die meist länger-kettige Kohlenwasserstoffreste enthalten und ein Molekulargewicht von mindestens 150 aufweisen. Das Arbeiten in wäßriger Phase ermöglicht jedoch nur die Granulierung eines Teils der üblichen Zusatz- und Verarbeitungshilfsmittel für Kunststoffe. Außerdem müssen die granulierten Produkte getrocknet werden. Eine Granulierung wasserlöslicher Stoffe ist außerdem nicht möglich.

Aus Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 1. Band (1951), Seite 735 ist ein Verfahren bekannt, bei dessen Ausführung feinkörnige Stoffe vorwiegend durch Benetzen mit einer Flüssigkeit zu Konglomeraten zusammengeballt werden. Die Festigkeit der Krümel kann durch verschiedene Zusätze gesteigert werden, u. a. durch Wachse in organischen Lösungsmitteln. Auch bei diesem Verfahren wird mit Wasser als Granulierungshilfsmittel gearbeitet, so daß das eingesetzte Wasser bzw. allgemein die verwendete Flüssigkeit in einem an das Granulieren anschließenden Trockenvorgang wieder entfernt werden muß.

Nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 892374 wird eine wäßrige Dispersion von wasserunlöslichen Kautschukbeimischungsmitteln in Gegenwart eines wachsartigen Stoffes erhitzt und gerührt, bis sich perlenförmige Agglomerate gebildet haben. Damit aber hat auch dieses Verfahren alle Nachteile eines in wässrigem Medium ablaufenden Granulierungsverfahren; das Endprodukt muß filtriert, gewaschen und schließlich getrocknet werden, was nur mit erheblichem Arbeits-, Energie- und apparativem Aufwand möglich ist.

Gemäß der Lehre der deutschen Auslegeschrift 1139855 werden zu granulierende Kalisalze zunächst auf eine bestimmte Mahlfineinheit zerkleinert und dann mit Wasser und/oder Wasserdampf auf eine Feuchtigkeit von 5 bis 16 % eingestellt. Diese wasserfeuchte Masse wird dann mit Hilfe eines in Lösung oder Emulsion vorliegenden Gemisches aus Kolophonium und wachsartigen Substanzen, vorzugsweise Paraffin, granuliert. Abgesehen von der Notwendigkeit, das zu granulierende Material erst einmal auf eine bestimmte Mahlfineinheit zu bringen, ist es zusätzlich notwendig, dieses Material mit Hilfe von Wasser auch noch auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgrad einzustellen.

Aus der britischen Patentschrift 927535 ist ein Verfahren zur Herstellung von Pellets mittels einer Presse bekannt, bei dem die Pellets bei Temperaturen von wenigstens 500° C gebrannt werden. Die Übertragung dieser Verfahrensweise auf ein Verfahren zum Granulieren von Zusatzstoffen für Kunststoffe ist schon darum nicht möglich, weil diese Zusatzstoffe Temperaturen von 500° C oftmals nicht aushalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Granulierung von Verarbeitungshilfsmitteln bzw. von Zusatzstoffen für Kunststoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Granulierung von Verarbeitungshilfsmitteln bzw. von Zusatzstoffen für Kunststoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man pulverförmige anorganische Stabilisatoren und/oder Metallseifenstabilisatoren zusammen mit organischen Kohlenwasserstoffresten enthaltenden Bindemitteln, deren Molekulargewicht oberhalb 150 und deren Schmelzpunkt über 40° C liegen, unter scharfem Rühren über den Schmelzpunkt des Bindemittels erwärmt und anschließend unter Kühlung und langsamerem Rühren auf Raumtemperatur bringt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Granulate, die aus einer zusammenhängenden Masse, der dem Granuliertverfahren zugrundeliegenden Einzelkomponenten bestehen.

Als organische Bindemittel mit einem Molekulargewicht oberhalb 150 und einem Schmelzpunkt über 40° C eignen sich insbesondere solche Produkte, die üblicherweise als Gleitmittel bei der Kunststoffverarbeitung eingesetzt werden. Sie enthalten meist einen länger-kettigen Kohlenwasserstoffrest. Vorzugsweise Walrat oder andere Ester aus Fettalkoholen bzw. synthetischen Alkoholen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und Fettsäuren, Ester aus Fettsäuren und mehrwertigen Alkoholen, auch Partialester, wie Glycerinmonostearat, Trimethylolpropyldistearat oder Pentaerythritdistearat, Fettalkohole, entsprechende synthetische Alkohole, Fettsäuren, entsprechende synthetische Säuren, Oxy- oder Halogenfettsäuren.

Daneben sind Paraffine, Syntheseparaffine, Montanwachse, veredelte Montanwachse, gehärtete Öle, wie z. B. gehärtetes Rizinusöl, Esterwachse, Fettsäureamide, Fettsäurealkylolamide, Fettsäurealkylolaminester, wie Triäthanolamindistearat, Fettamine, Fettketone, wie Stearon, Anhydride höherer Carbonsäuren, Alkylphenole und länger-kettige Äther, wie z. B. Distearyläther oder Fettalkohol- bzw. Alkylphenolpolyglykoläther als Granulierungshilfsmittel geeignet. Man verwendet im allgemeinen 2 bis 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 7 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der zu granulierenden Stoffe.

Granulierungshilfsmittel, die bei Raumtemperatur sehr hart sind und dem Granulat einen spröden Griff verleihen, können durch geeignete Weichmacher weichgestellt werden. Harte Granulierungshilfsmittel sind beispielsweise die Syntheseparaffine oder die veredelten Montanwachse mit Schmelzpunkten um 100° C oder Äthylen-bis-stearamid mit einem Schmelzpunkt um 135° C. Aber auch niedriger schmelzende Wachse, wie z. B. Carnaubawachs, können bei Raumtemperatur hart und spröde sein. Zur Weichstellung sind die üblichen Weichmacher, wie Mineralöle, Chlorparaffine, epoxidierte Öle, wie epoxidiertes Sojabohnenöl, aber auch Phthalatweichmacher, wie DOP, oder Phosphatweichmacher, wie Triäthylphosphat, geeignet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich anorganische Stoffe, wie Metalloxide, Hydroxide, basische Hydroxide, Carbonate, basische Carbonate, wie z. B. Bleiweiß, Sulfate, basische Sulfate, wie z. B. dreibasisches Bleisulfat, neutrale oder basische Phosphate, basische Acetate usw. allein oder im Gemisch

granulieren; ferner Metallseifen, insbesondere neutrale oder basische Bleiseifen, Cadmiumseifen, Bariumseifen, Barium-Cadmiumseifen, Calcium-, Magnesium- und Strontiumseifen, Zinnseifen, Alkaliseifen und nicht zuletzt Zinkseifen. Diese Verbindungen werden üblicherweise als Stabilisatoren und Füllstoffe für halogenhaltige Polymere verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die bei der Kunststoffverarbeitung verwendeten Hilfsstoffe, insbesondere Stabilisatoren und Füllstoffe, unter Zuhilfenahme der bei der Verarbeitung von Kunststoffen ebenfalls benutzten Gleitmittel einheitlich zu granulieren. Die Zusammensetzung der Granulate kann daher den jeweiligen technischen Erfordernissen angepaßt werden.

Dies ist ein für die kunststoffverarbeitende Industrie sehr bedeutender technischer Fortschritt. Während bisher die Zusatz- und Verarbeitungshilfsstoffe – meist verschiedene Hitze- und Lichtstabilisatoren, mehrere Gleitmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Antiflammmittel usw. – einzeln eingewogen und unter Erwärmung vermischt werden mußten, bevor sie der Verarbeitungsmaschine zugeführt werden konnten, macht es das erfindungsgemäße Verfahren möglich, die Zusatzstoffe, insbesondere Stabilisatoren, Füllstoffe und Gleitmittel, in Form einer einzigen Komponente, nämlich eines einheitlichen Granulats zuzuführen. Viele Wägevorgänge werden eingespart, Wägefehler oder Ungleichmäßigkeiten durch mangelhaftes Vermischen werden vermieden. Grundsätzlich kann in das Granulat auch ein Teil des Kunststoffes selbst eingebaut werden, vorzugsweise in Mengen von 10 Gewichtsprozent, bezogen auf Granulat. Die Dichte des Granulats wird dadurch reduziert, die Affinität zum Kunststoff erhöht und die Verteilbarkeit im Kunststoff verbessert.

Ein bedeutender technischer Fortschritt liegt auch in der Granulatform als solcher. Im Gegensatz zu feinpulverigen Produkten garantiert die Granulatform Rieselfähigkeit, Staubfreiheit und unbeschränkte Lagerstabilität. Die Rieselfähigkeit ermöglicht Lagerung in Vorratssilos und damit kontinuierliche Dosierung. Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet dadurch völlig neue Möglichkeiten, z. B. für die kontinuierliche Verarbeitung von Polyvinylchlorid, die bisher chargenweise erfolgen mußte.

Zur Bildung der Granulate nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die hochschmelzenden Verarbeitungshilfsmittel und Zusatzstoffe, wie anorganische Stabilisatoren für Polyvinylchlorid, pulverförmige Metallseifen, Füllstoffe und gegebenenfalls Farbstoffe, Antistatika oder Antiflammmittel in einem schnelllaufenden Heiz- und kühlbaren Mischwerk mit mehr als 1000 Upm zusammen mit den Granulierungshilfsmitteln auf eine Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Granulierungshilfsmittels liegt, gebracht. Bei niedrig schmelzenden Granulierungshilfsmitteln, z. B. Talgfettalkohol mit einem Schmelzpunkt von etwa 48° C, wird diese Temperatur durch die Reibungswärme im schnelllaufenden Mischwerk erreicht. Bei höher schmelzenden Granulierungshilfsmitteln, z. B. gehärtetem Rizinusöl mit einem Schmelzpunkt von etwa 84° C, wird zusätzlich geheizt. Nach Überschreitung des Schmelzpunktes des Granulierungshilfsmittels wird die Temperaturzufuhr – soweit geheizt wurde – eingestellt und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührwerkes auf unter 700 Upm reduziert. Das Granulat bildet sich, während unter Kühlung langsam ge-

rührt wird. Je nach Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Granulierhilfsmittel erhält man kleinere oder größere Granulate mit Durchmessern zwischen 0,1 und 10 mm. Die Schmelzpunkte der Granulierhilfsmittel liegen zwischen 40 und 150° C. Die bevorzugten Granulierungstemperaturen liegen zwischen 45 und 55° C.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich nicht nur für die Granulierung von Zusatz- bzw. Verarbeitungshilfsmitteln für Kunststoffe, sondern auch zur Granulierung anderer Stoffe, bei denen die Granulatform einen technischen Vorteil bietet; beispielsweise bei Düngemitteln oder Feuerlöschpulvern, die über längere Zeiträume hinweg rieselfähig bleiben müssen, oder für Titandioxid oder Schwerspat.

#### Beispiel 1

5 kg zweibasisches Bleistearat, 5 kg zweibasisches Bleiphosphit, 2 kg neutrales Bleistearat, 15 kg Kreide, die mit 2 % Calcium-Stearat gecoatet ist und 3 kg Cetylpalmitat werden in einem heiz- und kühlbaren 75-Liter-Mischer mit 1800 Upm gemischt. Nach etwa 15 Minuten Mischzeit ist die Granulierungstemperatur

von etwa 50° C ohne zusätzliche Heizung erreicht. Nun wird mit 600 Upm weiter gerührt, und zusätzlich gekühlt. Man erhält Granulate mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm und einem mittleren Schüttgewicht von 1160 g/Liter.

Die Granulate sind geeignet zur Einkomponentenstabilisierung von z. B. Hartrohren aus Polyvinylchlorid.

#### Beispiel 2

15 kg zweibasisches Bleisulfat, 15 kg zweibasisches Bleistearat, 4 kg Calciumstearat, 2 kg Stearinsäure und 2,5 kg Pentaerythrit-di-stearat werden in einem heiz- und kühlbaren Mischer mit 75 Litern Inhalt gemischt, wobei mit 2000 Upm gearbeitet wird. Trotz leichter Wasserkühlung wird nach etwa 20 Minuten die Granulierungstemperatur von 55° C erreicht. Unter stärkerer Kühlung wird mit 600 Upm kaltgerührt. Man erhält Granulate mit einem mittleren Durchmesser von 2 mm und einem Schüttgewicht von 1050 g/Liter. Diese Granulate dienen als Stabilisator und Gleitmittel bei der Verarbeitung von Polyvinylchlorid auf Extrudern.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**